Über das 4-Nitrocumaron und seine Umwandlungsprodukte.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Hohen philosophischen Fakultät der Universität Rostock

vorgelegt von

Ernst August Struß

aus Hannover.

Rostock.

Carl Boldt'sche Hof-Buchdruckerei.

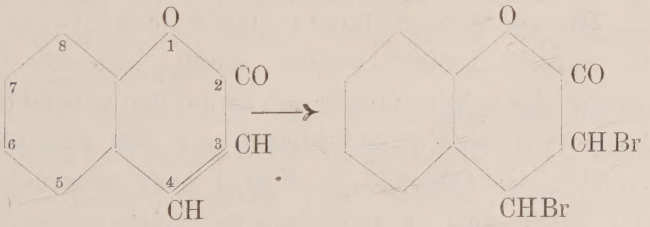
1907.

Referent: Professor Dr. **Stoermer.**

Einleitung.

Das Cumarin, das innere Anhydrid der o-Cumarsäure, läßt sich nach der von Fittig und Ebert[1]) angegebenen Methode in Cumaron verwandeln, und leicht zugängliche substituierte Cumarine sind schon häufig zur Darstellung der entsprechenden Cumarone benutzt worden.

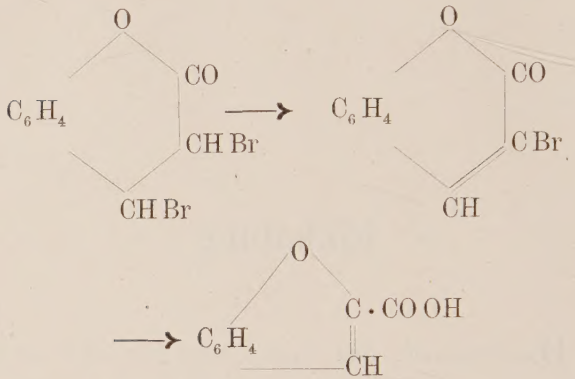
Cumarin addiert sehr leicht ein Molekül Brom und geht dabei in das Dibromid über.



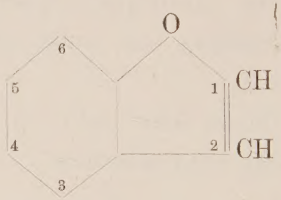
Behandelt man dieses Dibromid mit einem Molekül Kalihydrat in alkoholischer Lösung, so entsteht unter Abspaltung von Bromkalium das 3-Bromcumarin, und

[1]) Annalen 216, 168. (1883).

dieses geht mit zwei weiteren Molekülen Aetzkali in die Cumarilsäure über.



Letzteres ergibt aber beim Glühen mit Kalk unter Kohlensäureabspaltung Cumaron.



Mir war nun von Herrn Professor Dr. R. Stoermer die Aufgabe gestellt worden, durch Nitrierung von Cumarin das 6-Nitrocumarin und daraus durch Reduktion das 6-Amidocumarin darzustellen, von dem ausgehend ich über das Dibromid zu einer 4-Amidocumarilsäure und somit zum 4-Amidocumaron gelangen mußte. Dieser Umweg war erforderlich, da nach Mitteilungen v. Pechmanns[1]) die Nitrophenole sich nicht direkt in Nitrocumarine überführen lassen und andererseits sich

[1]) Ber. 32, 3681. (1899.)

Nitrogruppen in den aromatischen Teil des Cumarons nicht direkt einführen lassen.

Leider war es mir aber nicht möglich, auf dem angegebenen Wege zum Ziele zu kommen, da das Dibromid des 6-Amidocumarins, ebenso wie das des weiter unten beschriebenen 6-Cyancumarins, nicht zu erhalten war. Es steht dies in auffallendem Gegensatz zu Beobachtungen von v. Pechmann und Schaal,[1]) die aus dem 7-Dimethyl-amino-methylcumarin leicht ein Dibromid und daraus eine 5-Dimethylaminomethylcumarilsäure gewinnen konnten.

Während das Cumarin und viele Derivate, wie schon erwähnt, sehr leicht Brom addieren, lassen sich gewisse substituierte Cumarine andererseits oft nur schwer in die betreffenden Dibromide überführen.

So erhielt auch Eduard Oetker[2]) aus dem Acetat des 6-Oxymethylcumarins nur unter großen Schwierigkeiten das betreffende Dibromid. Auch das 6-Nitrocumarin, das ich als Zwischenprodukt bei der Darstellung des 6-Amidocumarins in großer Menge zur Verfügung hatte, addiert nach meinen Erfahrungen nur schwer Brom.

Von Täge[3]) sind zwar sowohl das Dibromid, als auch das 3-, 4-Dibrom-6-Nitrocumarin dargestellt worden, doch standen mir leider keine näheren Notizen über die Versuchsbedingungen und die Ausbeuten zur Verfügung.

[1]) Ber. 32, 3693. (1899.)

[2]) E. Oetker, Inaug.-Diss., Rostock 1904.

[3]) Täge, Ber. 20, 2110 und Beilstein II, S. 1564.

Ich konnte weder das Additions- noch das Substitutionsprodukt erhalten.

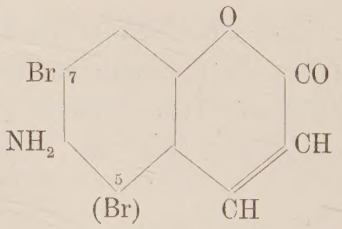
Eine Bromierung des 6-Amidocumarins, allerdings nicht an der gewünschten Stelle erfolgt in Schwefelkohlenstofflösung, jedoch beansprucht der Prozeß mehrere Wochen.

Erhalten wurde unter Bromwasserstoffabspaltung stets nur ein Monobromid, das wohl im Benzolkern bromiert ist, da es auch bei längerem Kochen mit alkoholischer Kalilauge unverändert blieb, während ja, wie schon erwähnt, die im Furankern substituierten Bromide beim Kochen mit Alkalien die zugehörigen Cumarilsäuren ergeben.

Im Gegensatz zum 6-Amidocumarin nimmt seine Acetylverbindung äußerst leicht Brom auf.

Auch hier bildet sich unter Bromwasserstoffabspaltung stets ein im Benzolkern substituiertes Monobromid.

Jedenfalls nimmt bei diesen beiden Bromiden das Bromatom die 7- oder 5-Stellung ein, so daß folgende Formel die Konstitution wiedergeben würde.



Da auf diese Weise also nicht zu Derivaten des Cumarons zu gelangen war, wurden nun über die ent-

sprechenden Diazoverbindungen das 6-Jod- und das 6-Cyancumarin hergestellt.

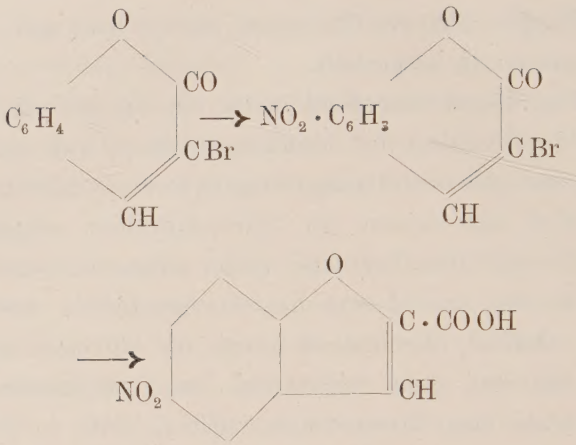
Von diesen ausgehend hoffte ich die betreffenden Bromide, dann die 4-Jod- beziehungsweise 4-Cyancumarilsäure, und schließlich die zugehörigen Cumarone zu erhalten.

Auch hier traten mir Schwierigkeiten entgegen, so daß auch diese Versuche wieder aufgegeben wurden. Das 6-Jod-, sowohl wie das 6-Cyancumarin wurden zwar erhalten, aber einmal waren die Ausbeuten nicht sehr gut und dann widerstand das Cyancumarin so hartnäckig den Bromierungsversuchen, daß es trotz der leichten Zugänglichkeit des 6-Amidocumarins unmöglich erschien, diesen Weg einzuschlagen.

Schließlich gelangte ich auf folgendem Wege doch zum Ziel.

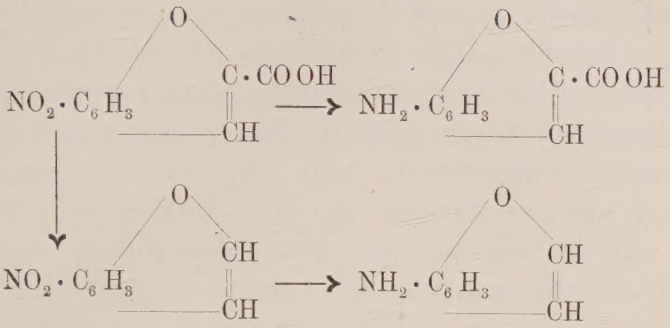
Während ich bisher versucht hatte, in das Cumarin erst die Amidogruppe und dann Brom einzuführen, schlug ich jetzt den umgekehrten Weg ein, stellte zunächst das 3-Bromcumarin her und führte in dieses die Nitro- bezw. Amidogruppe ein. Dieses 3- (oder α-) Bromcumarin, das wie schon erwähnt, als Zwischenprodukt bei der Darstellung der Cumarilsäure entsteht, ist bei genauem Einhalten der Versuchsbedingungen leicht in großer Menge und guter Ausbeute aus dem Cumarindibromid zu erhalten.

Durch Nitrieren mit rauchender Salpetersäure erhielt ich aus diesem 3-Bromcumarin, ohne daß Brom herausgeworfen wurde, in fast quantitativer Ausbeute das 3-Brom-6-Nitrocumarin, das beim Kochen mit alkoholischer Kalilauge in 4-Nitrocumarilsäure übergeht.



v. Pechmann[1]) hat angegeben, daß die 3-Halogencumarine nur bei Gegenwart von überschüssigem Alkali Cumarilsäuren bilden, während bei Gegenwart von wenig Alkali Kohlensäure und ein Cumaron auftreten. Es sei daher wahrscheinlich, daß die Kohlendioxydabspaltung der Furanringbildung vorausgehe und intermediär eine halogenierte Zimmtsäure bezw. ein Halogenstyrol entstehe. Dies Verhalten konnte bei dem vorliegenden Cumarin durchaus nicht bestätigt werden und es ist daher wohl richtiger, anzunehmen, daß die Abspaltung von Kohlensäure aus der Cumarilsäure von anderen Faktoren, vor allem von Stellung und Art der Substituenten im Benzolring abhängt. Von der Nitrocumarilsäure kam ich durch Reduktion zu der entsprechenden Amidosäure und andererseits durch Kohlensäureabspaltung zum 4-Nitrocumaron, welch letzteres bei der Reduktion das 4-Amidocumaron ergab.

[1]) Ber. 34, 356 (1901).



Besondere Schwierigkeiten machte zunächst die Reinigung der Nitrocumarilsäure, jedoch wurde sie schließlich über den Methylester analysenrein erhalten.

Die Säure, die ich erhielt, war nämlich fast immer mit etwas 4-Bromcumarilsäure verunreinigt, die sich durch fraktionierte Kristallisation nicht von ihr trennen ließ.

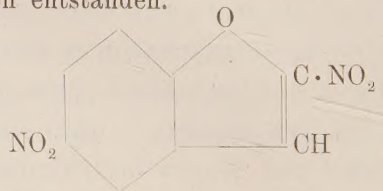
Bei der Bromierung des Cumarins entstehen nämlich außer dem Dibromid in geringer Menge andere Bromide, besonders leicht das 3-,6-Dibromcumarin, das verschiedentlich sowohl aus dem 3-Bromcumarin, wie auch aus dem unreinen Nitrobromcumarin isoliert wurde. Dieses sehr störende Nebenprodukt, das in der ersten Zeit erhebliche Schwierigkeiten bereitete, bemerkte ich leider erst sehr spät. Als ich nämlich den Versuch machte, die Nitrocumarilsäure mit Zinn und Salzsäure zur 4-Amidocumarilsäure zu reduzieren, blieb beim Lösen des entstandenen Zinndoppelsalzes in heißem Wasser stets ein Teil ungelöst. Dieser Rückstand, für sich aus Alkohol und Wasser umkristallisiert, bildete dann feine Nadeln, die bei 253° schmolzen. Die Analyse

ergab, daß es sich um die bekannte[1]) 4-Bromcumarilsäure handelte. Diese konnte aber nur bei der Darstellung der Nitrosäure aus unreinem, 3-6-Dibromcumarin enthaltendem Nitrobromcumarin durch Kochen mit alkoholischem Kali entstanden sein. Wie schon erwähnt, wurde das 3-6-Dibromid nun auch wirklich isoliert.

Es ist wie die anderen Verunreinigungen des 3-Brom-6-Nitrocumarins in Eisessig spielend leicht löslich und konnte, nachdem es einmal aufgefunden war, durch Umkristallisieren aus diesem Lösungsmittel leicht von der schwer löslichen Nitroverbindung getrennt werden. Nun erhielt ich sofort eine Nitrosäure, die zur Weiterverarbeitung genügend rein war.

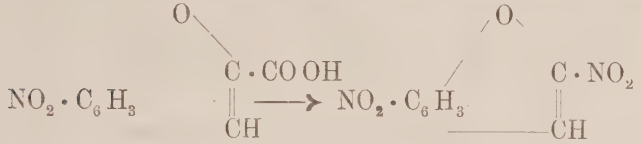
Da aber, wie eben ausgeführt, die Nitrosäure in der ersten Zeit nur schwierig und in kleineren Mengen durch Verseifen des Methylesters genügend rein erhalten wurde, war inzwischen schon versucht worden, sie auf anderem Wege zu bekommen, oder ihre Darstellung ganz zu umgehen.

Behandelt man nämlich Cumarilsäure mit starker Salpetersäure, so tritt leicht Nitrierung ein, aber bald zeigte die Analyse und auch das chemische Verhalten der entstandenen Nitroverbindung, daß die Carboxylgruppe verschwunden und durch die Nitrogruppe ersetzt war. Unter Abspaltung von Kohlensäure war 1,-4-Dinitrocumaron entstanden.



[1]) Perkin, Z., 1871, 179 und Stoermer, Ann. 312, 325 (1900).

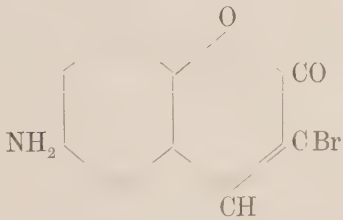
Um die Konstitution dieser Verbindung mit Sicherheit festzustellen, wurde versucht, dieselbe Verbindung aus der Nitrocumarilsäure zu erhalten. Dies gelang tatsächlich leicht durch Einwirkung von NO_3H darauf:



wobei die Carboxylgruppe abgespalten und durch die Nitrogruppe ersetzt wird. Die 4-Stellung der Nitrogruppe in der Nitrocumarilsäure selbst wurde später bewiesen.

Nachdem nun auch dieser Versuch fehlgeschlagen war, versuchte ich ohne Isolierung der Nitrocumarilsäure, direkt über das 3-Brom-6-Amidocumarin zur 4-Amidocumarilsäure zu gelangen.

Das 3-Brom-6-Amidocumarin wurde auch, durch Reduktion des 3-Brom-6-Nitrocumarins, als ein dem isomeren, schon erwähnten Bromamidocumarin, das das Bromatom im Benzolkern enthielt, sehr ähnlicher Körper erhalten.



Die Ausbeuten ließen aber zu wünschen übrig, und da es inzwischen gelungen war, die Nitrosäure und aus ihr die 4-Amidocumarilsäure bequem in größeren

Mengen darzustellen, wurden auch diese Versuche wieder aufgegeben.

Um nun zum 4-Nitrocumaron zu gelangen, wurde zunächst die 4-Nitrocumarilsäure für sich erhitzt, es sublimierte ein weißer schön kristallisierter Körper über, der sich als ein Gemisch von 4-Nitrosäure und Nitrocumaron erwies und zwar war zum größten Teil die Säure unverändert übersublimiert.

Die beiden Produkte ließen sich zwar leicht durch Wasserdampfdestillation oder durch Lösen in Soda trennen, doch verkohlte beim Erhitzen ein großer Teil der Säure, so daß die Methode zur Darstellung von größeren Mengen des Nitrocumarons unbrauchbar erschien.

Erhitzen der Säure mit Anilin im Rohr auf verschiedene Temperatur hatte gar keinen Erfolg.

Auch beim Glühen mit Kalk, das bei der Cumarilsäure zum Ziele führt, fand fast nur Verkohlung statt.

Mitunter führt in solchen Fällen, wie zuerst von Königs und Koerner[1]) angegeben wurde, die trockene Destillation des Silbersalzes zum Ziel. Schlägt auch dies fehl, so kann man die Zersetzung häufig durch Erhitzen des Merkurosalzes bewerkstelligen.

In einem solchen Falle erhielt von Pechmann[2]) durch Destillation des Merkurosalzes der Cumalinsäure in guter Ausbeute das gesuchte Cumalin. Auch Eduard Oetker[3]) erhielt auf diese Weise aus dem Merkurosalze

[1]) Ber. 16, 2153. (1883).

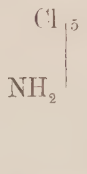
[2]) Ann. 262, 290. (1891).

[3]) Inaug.-Diss. Rost. 1904.

der Oxymethylcumarilsäure das betreffende Oxymethylcumaron.

Aus beiden Salzen erhielt ich das 4-Nitrocumaron in recht guter Ausbeute. Für die Verwendung großer Mengen dieser Salze wurde aus Gründen der Billigkeit das Merkurosalz gewählt. Die Ausbeute an Nitrocumaron erreichte verschiedentlich bis zu 50 % der Theorie.

Die Reduktion des 4-Nitrocumarons wurde zunächst mit Zinn und Salzsäure versucht, doch mußte dieses Verfahren aufgegeben werden, da neben dem erwarteten 4-Amidocumaron, durch Einwirkung der Salzsäure Chloramidocumaron in wechselnder Ausbeute entstand. Das Chloramidocumaron ist fest und durch Umkristallisieren leicht von dem öligen Amidocumaron zu trennen, während letzteres sehr schwer gänzlich von der chlorhaltigen Verbindung zu befreien ist. Die Konstitution des Chloramidocumarons konnte nicht mit Sicherheit festgestellt werden, jedoch ist aus zahlreichen analogen Reaktionen zu entnehmen, daß sich das Chloratom zweifellos in Orthostellung zur Amidogruppe befindet, man hat es also entweder mit einem 3-Chlor-4-Amido- oder mit einem 4-Amido-5-Chlorcumaron zu tun.



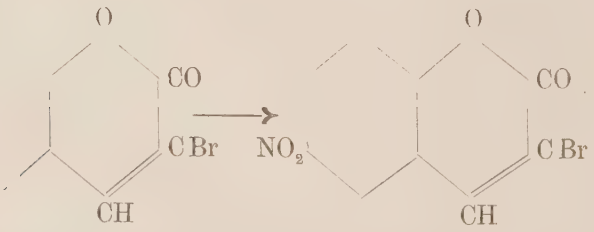
Größeres Interesse als diese Verbindung hätte die entsprechende Bromverbindung gehabt; durch Ersatz

der Amidogruppe durch Wasserstoff wäre dann ein 3- oder 5-Bromcumaron erhalten worden, das auf andere Weise kaum darstellbar ist. Bei der Wiederholung der Reaktion mit der Abänderung, daß statt Salzsäure Bromwasserstoffsäure angewandt wurde, konnte aber das gewünschte Bromamidocumaron nicht isoliert werden. Das Reaktionsprodukt stellte fast reines Amidocumaron dar, das, wie die Analyse ergab, kaum ein Prozent Brom enthielt.

Um nun ein halogenfreies Amidocumaron zu erhalten, wurde die Reduktion mit Eisen und Essigsäure vorgenommen und damit gute Resultate erzielt.

Der Konstitutionsbeweis gestaltet sich vom Amidocumaron ausgehend sehr einfach.

Da das Cumarin beim Nitrieren nur das 6-Nitrocumarin ergibt, so war ja von vornherein anzunehmen, daß auch das 3-Bromcumarin beim Lösen in rauchender Salpetersäure in das 3-Brom-6-Nitrocumarin übergehen würde.



Indirekt bestätigt wurde die Richtigkeit dieser Auffassung dadurch, daß das dem 3-Bromcumarin als Verunreinigung beigemengte 3,-6-Dibromcumarin bei der Nitrierung nicht angegriffen wurde, was ja auch

begreiflich erscheint, wenn die Nitrogruppe tatsächlich nur die 6-Stellung aufsucht. Infolgedessen konnte das 3,-6-Dibromcumarin, wie schon erwähnt, noch nach der Nitrierung durch fraktionierte Kristallisation von dem als Hauptprodukt entstandenen 3-Brom-6-Nitrocumarin getrennt werden.

Auch bei Derivaten des Cumarons wird im Benzolkern nur die der 6-Stellung des Cumarins entsprechende 4-Stellung von der Nitrogruppe besetzt, was aus der Entstehung des Dinitrocumarons aus Cumarilsäure hervorging.

Die Reaktion ist schon weiter oben erwähnt worden.

Der exakte Nachweis der Konstitution der dargestellten Körper wurde aber erst durch Umwandlung des 4-Amidocumarons in das schon bekannte 4-Bromcumaron,[1]) dessen Konstitution feststeht, erbracht. Da aber die Bromcumarone flüssig sind und die Siedepunkte sehr nahe beieinander liegen, wurde das erhaltene Bromcumaron in Schwefelkohlenstofflösung oder mit Bromwasser bromiert und so das von Wenzel und Simonis[2]) erhaltene 4-Bromcumarondibromid dargestellt.

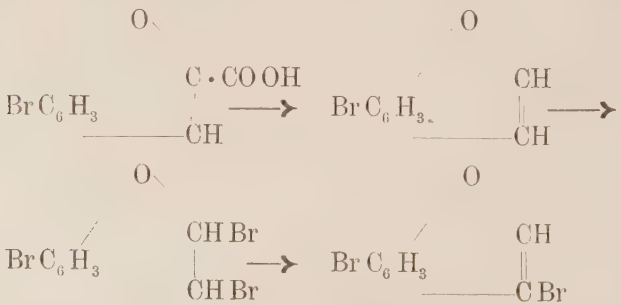
[1]) Stoermer, Ann. 312, 324 (1900).

[2]) Ber. 33, 1967 (1900).

Dieses ergab beim Kochen mit alkoholischem Kali das von denselben Verfassern beschriebene 2,-4-Dibromcumaron.

Letzteres ist von Simonis und Wenzel zwar als 1,-4-Dibromcumaron bezeichnet worden, jedoch kann man nach Bruno Kahlert[1]) aus analogen Reaktionen mit großer Wahrscheinlichkeit schließen, daß es sich tatsächlich um ein 2,-4-Dibromcumaron handelt.

Das 2,-4-Dibromcumaron sowohl wie auch das Dibromid zeigten dieselben Eigenschaften, wie sie von Simonis und Wenzel angegeben werden, nur hatten die von mir erhaltenen Verbindungen stets einen etwas niedrigen Schmelzpunkt, nämlich 77—78° bezw. 93°, während von den genannten Verfassern 78,5° und 95° angegeben werden. Ich destillierte deshalb zur Sicherheit einen Teil der, wie schon erwähnt, als Nebenprodukt erhaltenen 4-Bromcumarilsäure mit Kalk und kam so zu denselben Endprodukten, aber auch zu den gleichen Schmelzpunkten.



Wie zu erwarten war, stellt das 4-Amidocumaron eine beständige Verbindung dar, die sich bei gewöhn-

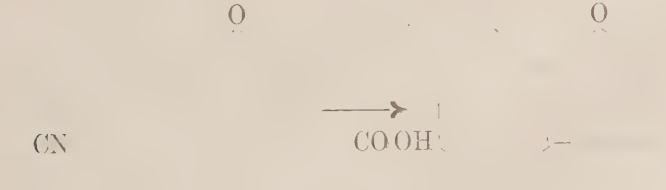
[1]) Inaug.-Diss. Rostock 1902.

lichem Druck destillieren läßt. Die Darstellung eines im Furankern substituierten Amidocumarons ist bisher noch nicht gelungen. Kahlert[1]) und Calov[2]) fanden, daß bei der Reduktion des 1-Nitrocumarons die Amidogruppe momentan gegen Hydroxyl ausgetauscht wird. Auch auf anderem Wege gelang es nicht, ein im Furankern substituiertes Amidocumaron zu erhalten.

Die gewonnene Verbindung ist somit das erste Amidocumaron mit freier Amidogruppe und daher genauer untersucht worden. Ein 5-Dimethylamidocumaron ist schon von v. Pechmann und Schaal[3]) erhalten worden.

Die Derivate des 4-Amidocumarons und besonders die des Chloramidocumarons zeichnen sich durch außerordentliches Kristallisationsvermögen aus, einige zeigen auch Dimorphismus, wovon im experimentellen Teil die Rede sein wird.

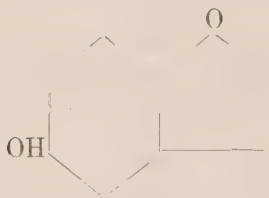
Nach der Sandmeyerschen Reaktion wurde aus dem Amidocumaron auch das betreffende Cyanid hergestellt und dieses durch Verseifen in die der Cumarilsäure isomere Cumaron-4-Carbonsäure übergeführt.



[1]) Inaug.-Diss. Rost. 1902.
[2]) Inaug.-Diss. Rost. 1901.
[3]) Ber. 32. 3695. (1899).

Bei weiteren Versuchen, größere Mengen des 4-Cyancumarons darzustellen, wurde fast jedes Mal der Diazorest durch Chlor statt durch die Cyangruppe ersetzt, so daß eine genaue Untersuchung der Säure noch aussteht.

Das ebenfalls dargestellte 4-Oxycumaron



hatte, wie zu erwarten war, die Eigenschaften eines Phenols. Im Geruch erinnerte es einerseits am Phenol, andererseits an Methylketol, wie dies auch v. Pechmann und Hanke[1]) für ein Dimethyloxycumaron angeben.

Der Methyläther, das 4-Methoxylcumaron ist schon von Stoermer und Teudeloff[2]) in geringer Menge erhalten worden, jedoch war der Aether wohl wegen ihm beigemengter Verunreinigungen nicht fest zu bekommen, während mein Produkt beim Abkühlen in glänzenden Blättchen kristallisierte, die dann bei 37° schmolzen. Sonst zeigte der Aether die von Stoermer und Teudeloff angegebenen Eigenschaften. Besonders charakteristisch ist der starke süßliche Geruch, den auch das von Will und Beck[3]) und von

[1]) Ber. 34, 354. (1901.)
[2]) Stoermer, Ann. 312, 334. (1900.)
[3]) Ber. 19, 1784. (1886.)

Stoermer und Teudeloff[1]) dargestellte isomere 5-Methoxylcumaron aufweist. Weder das 4-Oxycumaron noch sein Methyläther zeigten irgend welche Fluoreszenz, während das 2-Methyl-5-Oxycumaron nach v. Pechmann in alkalischer Lösung blau fluoresziert.

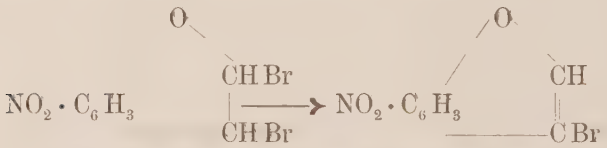
Aus dem 4-Nitrocumaron konnte durch Bromaddition leicht das Dibromid erhalten werden, das beim Kochen mit Kalilauge unter Ausscheidung von Bromkalium in ein Monobromid übergeht, das bei 143° schmilzt. Destilliert man aber das Dibromid, so entweicht zunächst scheinbar nur Brom, während sich bald auch Bromwasserstoff abspaltet. Das Reaktionsprodukt konnte durch fraktionierte Kristallisation in drei Teile zerlegt werden. Der größte Teil war Nitrocumaron, das sich unter Abspaltung eines Moleküls Brom einfach regeneriert hatte. Durch Abspaltung von Bromwasserstoffsäure in verschiedener Richtung hatten sich außerdem zwei Monobromide gebildet, von denen ich das eine vom Schmelzpunkt 143° schon beim Behandeln des Dibromids mit alkoholischem Kali erhalten hatte. Das andere war in größerer Menge entstanden und schmolz schon bei 88°.

In derselben Weise erhielt Kahlert[2]) aus Cumarondibromid bei der Destillation ein Monobromid, das von dem, schon vorher von Fittig und Ebert[3]) und auch von Krämer und Spilker[4]) dargestellten Monobromid,

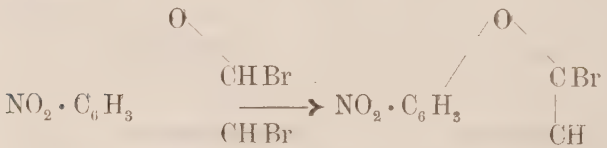
[1]) Stoermer, Ann. 312, 336. (1900.)
[2]) Inaug.-Diss. Rost. 1902.
[3]) Ann. 216, 168. (1883).
[4]) Ber. 23, 78. (1890).

das man mit alkoholischem Kali erhält, verschieden war. Während letzteres nämlich bei 38° schmolz, wurde das Kahlertsche selbst im Kältegemisch nicht fest. Da nun aber das letztere das Bromatom bestimmt in 1-Stellung erhält, so ist anzunehmen, daß das Bromid von Krämer und Spilker 2-Bromcumaron darstellt.

Aus der Analogie mit diesen Reaktionen darf man wohl schließen, daß auch hier mit alkoholischem Kali das 2-Brom-4-Nitrocumaron entsteht.

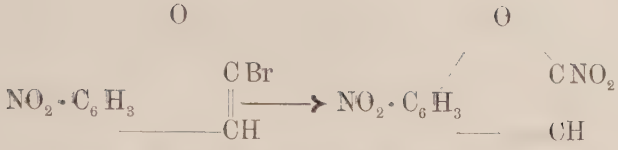


Das bei der Destillation entstandene niedrigschmelzende Bromid ist dann das 1-Brom-4-Nitrocumaron.



Diese Auffassung gewinnt an Wahrscheinlichkeit durch den weit höheren Schmelzpunkt des mit alkoholischem Kali erhaltenen Bromides.

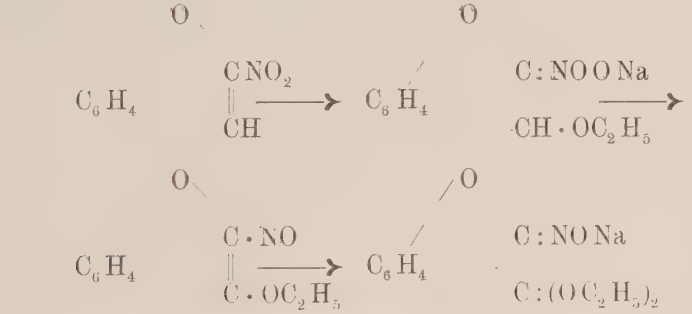
Jedenfalls ließe sich der Konstitutionsbeweis leicht führen, denn Kahlert hat gefunden, daß das 1-Bromcumaron mit salpetriger Säure in 1-Nitrocumaron übergeht. Analog müßte das niedrigschmelzende Bromid mit salpetriger Säure das von mir dargestellte 1,-4-Dinitrocumaron ergeben, wodurch seine Konstitution bewiesen wäre.



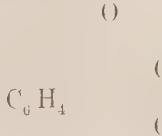
Leider standen zu diesem Versuch keine genügenden Mengen des Nitrobromcumarons zur Verfügung.

Wie Kahlert fand, wird 1-Nitrocumaron bei Einwirkung von überschüssigem Natriumalkoholat in Isonitrosocumaranon verwandelt.

Der Verlauf der Reaktion wurde kurz darauf von Meisenheimer[1]) an dem analog reagierenden Nitroanthracen nachgewiesen. Nach Meisenheimer geht der Prozeß in mehreren Phasen etwa folgendermaßen vor sich:



Durch Einwirkung von Mineralsäuren gelangt man dann zum Isonitrosocumaranon.



[1]) Ann. 323, 205 (1902).

Es war anzunehmen, daß das obige 1,-4-Dinitrocumaron ähnlich reagieren würde; dies war aber nicht der Fall, wenigstens gelang es nicht, ein derartiges Oxim zu erhalten.

Trotz mehrfacher Abänderung der Versuchsbedingungen entstand im wesentlichen nur ein bei 209—210° schmelzender in kleinen Nadeln kristallisierender Körper, der keine auch nur annähernd stimmende Analyse ergab und auch nach dem Kochen mit Salzsäure auf Fehlings Lösung nicht einwirkte. Das Kahlertsche Isonitrosocumaranon spaltete beim Kochen mit verdünnten Säuren leicht Hydroxylamin ab, das dann Fehlings Lösung reduzierte.

Erwähnt mag noch werden, daß das Dinitrocumaron und wahrscheinlich auch das Nitrobromcumarin die Haut stark reizt und unangenehme Ausschläge erzeugen kann.

Experimenteller Teil.

Herstellung des 6-Amidocumarins.

Das 6-Amidocumarin, das nach dem in der Einleitung Dargelegten zunächst in größerer Menge gebraucht wurde, wurde nach folgendem Verfahren, das sich dem von Morgan und Micklethwait[1]) angegebenen eng anschließt, dargestellt.

100 gr Cumarin wurden in rauchender Salpetersäure unter Eiskühlung gelöst, die Lösung einige Zeit sich selbst überlassen und das 6-Nitrocumarin mit viel Wasser ausgefällt. Das getrocknete Rohprodukt wird direkt weiterverarbeitet. Die Ausbeute ist fast quantitativ.

Zur Reduktion suspendiert man 20 gr Nitrocumarin in 500 ccm Wasser und erhitzt nach Zusatz von 10 ccm konzentrierter Salzsäure auf dem Wasserbade bis fast zum Sieden.

Dann trägt man allmählich 40 gr Eisenfeile ein, erhitzt auf dem Sandbade zum Sieden, neutralisiert mit Bicarbonat und saugt schnell ab. Den Rückstand

[1]) J. Chem. Soc. 85, 1230, (1904.)

zieht man nochmals mit 200 ccm heißen Wassers aus. Aus den vereinigten Filtraten fällt das 6-Amidocumarin in langen gelben Nadeln aus. Man reinigt es, indem man in verdünnter Salzsäure löst, von etwa Ungelöstem abfiltriert und das Filtrat neutralisiert.

Der Schmelzpunkt der reinen Base wird verschieden angegeben, am niedrigsten von Täge[1]) mit 161° und am höchsten von Frapolli und Chiozza[2]) mit 168—170°. Ich fand ihn nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Benzol und Alkohol bei 167°.

Die Ausbeute beträgt 70—75 % der Theorie.

6-Jodcumarin.

5 gr Amidocumarin wurden in 50 ccm 10 % Salzsäure und 100 ccm Wasser gelöst und mit 21,5 ccm 10 % Natriumnitritlösung diazotiert. Nach Zusatz von 20 gr Jodkalium zu der Diazolösung wurde längere Zeit stehen gelassen und dann das Produkt mit überhitztem Wasserdampf destilliert. In der Vorlage scheidet sich das Jodcumarin in voluminösen weißen Flocken ab.

Das so erhaltene Produkt wurde durch wiederholte Wasserdampfdestillation und schließlich durch Umkristallisieren aus Äther gereinigt.

Der Schmelzpunkt lag dann bei 163—164°.

Analyse: 0,1791 gr Substanz ergab 0,1544 gr Jodsilber

C_9H_5OJ: Ber.: J = 46,69 %

Gef.: J = 46,48 %.

[1]) Beilstein II. 1632.

[2]) Ann. 95, 253. (1855.)

Das 6-Jodcumarin ist schon von Seidel[1]) dargestellt und zwar aus einer Schmiere, die Jodsalicylaldehyd enthielt, mit Natriumacetat und Essigsäureanhydrid.

Auch hier ging das Jodcumarin mit Wasserdämpfen nur sehr schwer über. Aus Äther umkristallisiert, zeigte es einen Schmelzpunkt von $163^3/_4$—$165^1/_4{}^0$ und kristallisierte in Form von verzweigten Bäumchen, die von mir nicht beobachtet werden konnten. Seidel standen nur minimale Mengen zur Verfügung, so daß er nicht einmal eine Analyse ausführen konnte.

6-Cyancumarin.

3 gr Amidocumarin, in 30 ccm 10 % HCl und 60 ccm Wasser gelöst, wurde mit 13 ccm 10 % Natriumnitritlösung diazotiert. Inzwischen hatte man 5 gr Kupfersulfat in 20 ccm Wasser gelöst und allmählich unter fortwährendem Erhitzen auf dem Wasserbade 5,5 gr Cyankalium, in 10 ccm Wasser gelöst, hinzugefügt.

Nun gießt man die Diazolösung allmählich in die Kupfercyanürlösung ein, erwärmt noch einige Zeit auf dem Wasserbade und treibt das Cyancumarin mit überhitzten Wasserdämpfen über.

In der Vorlage fallen große weiße Flocken aus, die in kaltem Wasser fast unlöslich sind.

Nach mehrmaligem Umkristallisieren aus heißem Wasser, in dem es schwer löslich ist, erhält man das Cyancumarin in feinen Nadeln, die bei 208° schmelzen.

[1]) J. Pr. Chem. (2) 59, 123 (1899).

Analyse: 0,1567 gr Substanz gaben bei 12° Celsius und 771 mm Barometer 10,8 gr N.

$C_{10}H_5ON$: Ber.: N = 8,19%
Gef.: N = 8,31%.

Gelegentlich wurde bei der Wasserdampfdestillation eine Verbindung erhalten, die beim Umkristallisieren aus heißem Wasser ebenfalls feine Nädelchen bildete, aber bei 164° schmolz. Es gelang leider nicht, diese Verbindung ein zweites Mal zu erhalten, so daß aus Mangel an Material keine Analyse gemacht werden konnte.

Eine Addition von Brom an das 6-Cyancumarin gelang nicht. Auf jeden Fall ergab das bei dem Bromierungsversuch erhaltene Produkt, mit alkoholischer Kalilauge gekocht, beim Ansäuern Cyancumarin zurück.

Acetylverbindung des 6-Amidocumarins.

Übergießt man Amidocumarin mit Essigsäureanhydrid, so findet starke Erwärmung statt.

Beim Erkalten scheidet sich die Acetylverbindung als Kristallbrei aus.

Man kristallisiert aus heißem Wasser um und erhält lange biegsame, seidenglänzende Nadeln, die bei 216° schmelzen.

Bromierung der Acetylverbindung.

Die Acetylverbindung nimmt zwar außerordentlich leicht Brom auf, jedoch findet stets Abspaltung von Bromwasserstoff statt.

Die Acetylverbindung wurde in verdünnter wässeriger Lösung mit Bromwasser versetzt, bis keine Entfärbung mehr eintritt, nach längerem Stehen fällt das Bromid in langen weißen Nadeln aus. Auch beim Bromieren in Schwefelkohlenstofflösung, sowie bei Zusatz von überschüssigem Brom, entsteht in recht guter Ausbeute nur diese eine Monobromverbindung.

In Alkohol ist das Bromid leicht löslich und läßt sich aus verdünntem Alkohol umkristallisieren.

Schmelzpunkt 195°.

Analyse: 0,1644 gr Substanz ergaben 0,1086 gr Bromsilber

$C_{11}H_8O_3NBr$: Ber.: Br = 28,37%

Gef.: Br = 28,10%.

Durch Kochen mit alkoholischer Kalilauge findet keine Bromkaliabscheidung statt.

Bromamidocumarin.

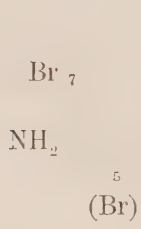
Amidocumarin wurde in Schwefelkohlenstofflösung mit 1 Mol. Brom, das ebenfalls in Schwefelkohlenstoff gelöst war, versetzt.

Hier geht die Reaktion sehr langsam vor sich, aber ebenfalls unter Entweichen von Bromwasserstoff. Nach 14tägigem Stehen hatte sich das Amin erst teilweise in die Monobromverbindung verwandelt, die durch mehrfaches Umkristallisieren aus verdünntem Alkohol, indem sie leichter löslich ist, als das Amin, gereinigt werden konnte. Die Ausbeute betrug kaum 20% der Theorie.

Dieses Bromamidocumarin bildet kleine gelbe Prismen und schmilzt rein bei 175°.

Alkoholische Kalilauge wirkt auch auf dieses Bromid nicht ein. Die Konstitution konnte nicht nachgewiesen werden, vielleicht handelt es sich um ein

6-Amido-7-Bromcumarin.



Das isomere

6-Amido-3-Bromcumarin,

das wir darstellen wollten, wurde später auf anderem Wege erhalten und ist weiter unten beschrieben.

Analyse: 0,1445 gr Substanz ergaben 0,1125 gr Ag Br.

$C_9H_6O_2NBr$: Ber.: Br = 33,33 %
Gef.: Br = 33,12 %.

Darstellung des Cumarindibromids und des (α-) 3-Bromcumarins.

Das 3-Bromcumarin, das im größeren Teile der Arbeit fast ausschließlich als Ausgangsmaterial benutzt wurde, mußte in sehr großen Mengen hergestellt werden. Bei der schon erwähnten Darstellung der Cumarilsäure, bei der dieser Körper als Zwischenprodukt entsteht, ist es nicht erforderlich, ihn zu isolieren, das Cumarindibromid wird mit einem Überschuß von alkoholischer Kalilauge direkt in die Säure übergeführt.

Das Cumarindibromid selbst wurde nach der üblichen Methode hergestellt, es war aber ohne Nachteil möglich, viel größere Mengen Cumarin als bisher angegeben, auf einmal zu bromieren. Die besten Resultate wurden auf folgende Weise erzielt: 180 gr kristallisiertes Cumarin wurden in 400 ccm Schwefelkohlenstoff suspendiert und auf einmal 200 gr reines Brom, in 400 ccm Schwefelkohlenstoff gelöst, hinzugefügt.

Das Reaktionsgemisch läßt man in einem nicht zu kalten Zimmer stehen oder bringt es direkt in die Sonne.

In letzterem Falle tritt schon nach kurzer Zeit Reaktion ein und in etwa 2 Stunden ist alles Cumarin in Lösung gegangen und auch das Brom fast völlig verbraucht. Sollte sich das Reaktionsgemisch zu stark (über 30—35°) erhitzen, so bringt man es in einen kühleren Raum. Ohne Sonne erfordert die Reaktion, je nach der Temperatur, längere oder kürzere Zeit, doch sollte das Zimmer so warm sein, daß die Lösung nach 6—8 Stunden hellrot gefärbt ist.

In kalten Räumen erfordert der Prozeß oft mehrere Tage, und es spaltet sich reichlich Bromwasserstoff ab.

Bei einer mäßigen Beschleunigung der Reaktion in der angegebenen Weise wird diese Abspaltung, durch die sich verschiedene sehr störende Nebenprodukte bilden, fast gänzlich vermieden oder doch auf ein Minimum beschränkt.

Sobald die Lösung eine hellrote Farbe angenommen hat, läßt man das Gefäß über Nacht in einem kühlen

Raume stehen. Das Dibromid scheidet sich in großen klaren Prismen ab, die nach dem Abgießen der Flüssigkeit auf Tontellern getrocknet werden.

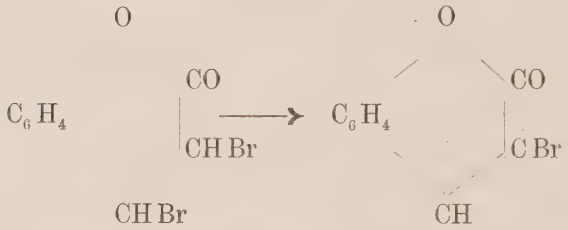
Ausbeute 250 gr = 66 %.

Nach dem Verdunsten des Lösungsmittels scheidet sich noch eine weitere Menge des Dibromides aus.

Ausbeute 100 gr = 26 %.

Die Gesamtausbeute schwankt zwischen 90—95 % der Theorie. Da das Dibromid leicht zersetzlich ist, wird es vorteilhaft sofort weiter verarbeitet.

Die Umwandlung in das 3-Bromcumarin wird am sichersten in kleinen Portionen ausgeführt.



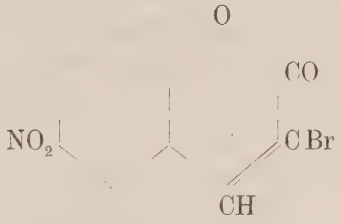
Zu diesem Zwecke werden je 20 gr Dibromid in einem Mörser sorgfältig zerrieben und unter Umschütteln 20 ccm einer Lösung von 200 gr festem Kalihydrat in 900 ccm absolutem Alkohol hinzugefügt. Unter reichlicher Ausscheidung von Bromkalium tritt heftige Reaktion ein, nach deren Beendigung man noch 1—2 Minuten auf dem Drahtnetz sieden läßt. Nach dem Erkalten versetzt man jede Portion mit etwa 100 ccm Wasser. Bromkalium geht in Lösung und das 3-Bromcumarin fällt bei richtiger Einhaltung der Versuchsbedingungen als weißer oder schwach gelblicher Kristallbrei aus.

Man saugt ab und wäscht mit reichlichen Mengen Wasser nach.

Das Rohprodukt kann aus Alkohol, in dem es in der Hitze außerordentlich leicht löslich ist, umkristallisiert werden; für die Weiterverarbeitung ist dies jedoch nicht erforderlich. Der Schmelzpunkt des reinen 3-Bromcumarins liegt bei 100°.

Die Ausbeute an Rohprodukt beträgt 85—90 % des angewandten Dibromides.

6-Nitro-3-Bromcumarin.



Je 10 Gramm 3-Bromcumarin werden in 10—12 ccm starker rauchender Salpetersäure allmählich aufgelöst, wobei man nur im Anfang etwas kühlen muß.

Nachher kann man mehrere Portionen zusammengießen und erwärmt noch etwa eine halbe Stunde gelinde auf dem Wasserbade, wobei man event. noch so viel Säure hinzusetzt, daß eine klare Lösung entsteht. Läßt man nun erkalten, so erstarrt der Kolbeninhalt zu einer festen Masse, die man mit viel Wasser übergießt.

Je 10 Portionen des abgesogenen und getrockneten Rohproduktes, das in quantitativer Ausbeute entsteht, kocht man ½ Stunde am Rückflußkühler mit 500 ccm Alkohol aus.

Das 6-Nitro-3-Bromcumarin ist in Alkohol nur bis zu 2 % löslich, während die Verunreinigungen größtenteils viel leichter löslich sind und im Alkohol zurückbleiben.

Das vom Alkohol abgesogene Nitroprodukt schmilzt gewöhnlich zwischen 180—205°, ist also, da der Schmelzpunkt der reinen Verbindung bei 215° liegt, noch ziemlich unrein.

Erst gegen Ende der Arbeit wandte ich eine erheblich bessere Reinigungsmethode an. Je 10 Portionen = 120 gr rohes Nitrobromcumarin wurden aus 1 Kilo siedendem Eisessig umkristallisiert, wobei alle Nebenprodukte in der Mutterlauge verbleiben.

Das so gewonnene Produkt schmilzt durchschnittlich zwischen 206 und 212° und ist zur Weiterverarbeitung geeignet. Die Ausbeute ist bei beiden Verfahren nicht gut, sie beträgt bei beiden etwa 55 % des angewandten Rohprodukts. Aus den Filtraten läßt sich nur ein schon bei 120—155° schmelzendes Produkt erhalten, aus dem wohl einige Nebenprodukte, aber keine nennenswerten Mengen der Nitroverbindung mehr zu erhalten waren.

Das reine 6-Nitro-3-Bromcumarin bildet feine weiße Nadeln und schmilzt, aus Alkohol oder Eisessig umkristallisiert, bei 215°. Es ist in Alkohol und Äther sehr schwer löslich, leichter in Eisessig, gar nicht in Wasser. Mit Ammoniak und Kalilauge erhält man hauptsächlich beim Erwärmen starke Gelbfärbung, wobei minimale Mengen in Lösung gehen. Mit Schwefelsäure

tritt beim Erhitzen Lösung ein, eine Färbung tritt nicht auf.

Analyse: 0,1925 gr Substanz ergaben 0,1329 gr Bromsilber.

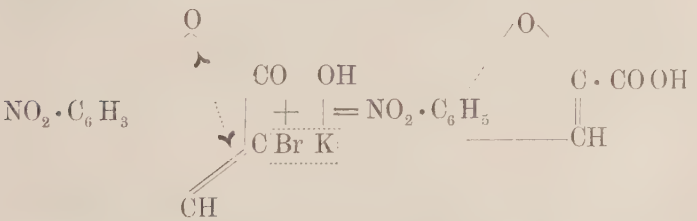
$C_9H_4O_4NBr$: Ber: Br = 29,63 %

Gef: Br = 29,38 %.

4-Nitrocumarilsäure.

60 gr Nitrobromcumarin wurden in 300 ccm Alkohol suspendiert und 130 ccm einer Lösung von 200 gr festen Ätzkali in 900 ccm Alkohol hinzugefügt.

Das Reaktionsgemisch wird am Rückflußkühler 3 Stunden lang im lebhaften Sieden erhalten, wobei unter lebhafter Rotfärbung das Nitrobromcumarin allmählich in Lösung geht. Dafür scheidet sich aber außer Bromkalium auch das Kaliumsalz der Nitrocumarilsäure aus. Der chemische Vorgang hierbei ist folgender:



Das Reaktionsprodukt wird in 2 Liter siedendes Wasser gegossen, wobei alles in Lösung geht. Die freie Säure

wird durch Salzsäure ausgefällt, sie scheidet sich beim Erkalten kristallinisch aus. Die Ausbeute beträgt 42—44 gr entsprechend 90—95 % der Theorie. Benutzt man zu der Reaktion klare farblose Ätzkalilösung, so ist auch die Säure rein weiß, während man bei Anwendung unreinen Alkalis eine stark braun gefärbte Säure erhält.

Der Schmelzpunkt der rohen Säure liegt zwischen 255 und 276° und ist durch mehrmaliges Umkristallisieren der Säure aus Wasser oder Alkohol nur schwer höher zu bekommen. Für die Weiterverarbeitung ist diese Säure aber genügend rein. Ganz reine Säure erhält man am besten über den Methylester. (S. u.)

2 gr des Esters wurden mit einem Gemisch von 10 ccm Schwefelsäure, 10 ccm Eisessig und ebensoviel Wasser zusammen aufgekocht und das Reaktionsgemisch auf Eis gegossen. Die ausgeschiedene Säure wurde mehrmals aus verdünntem Alkohol umkristallisiert, sie schmilzt dann bei 279—280° unter teilweiser Zersetzung. Sie bildet feine weiße Nadeln. Beim Erhitzen bildet die Säure eine schwer verbrennbare stickstoffhaltige Kohle, während eine geringe Menge teils unverändert, teils unter Abspaltung von Kohlensäure sublimiert.

Analyse: 0,1386 gr Substanz ergaben: 0,0311 gr H_2O, 0,2672 gr CO_2.

$C_9H_5O_5N$: Ber.: C = 52,17 H = 2,42 %
Gef.: C = 52,58 H = 2,49 %.

Methylester.

Der Methylester wurde zur direkten Weiterverarbeitung und auch zur Reinigung der Säure in größeren Mengen hergestellt.

30 gr der rohen Säure wurden in 500 ccm Methylalkohol suspendiert und Salzsäuregas bis zur Sättigung eingeleitet.

Allmählich geht alles in Lösung und beim Erkalten fällt der Ester in blättrigen Kristallen aus. Durch mehrmaliges Umkristallisieren aus Methyl- oder Aethylalkohol wird der Ester völlig gereinigt, er bildet glänzende weiße Blättchen, die bei 162° schmelzen.

Analysen:

I. 0,1386 gr Substanz: 0,0427 gr H_2O, 0,2708 gr CO_2.
II. 0,1615 gr Substanz: 0,0498 gr H_2O, 0,3206 gr CO_2.
III. 0,1605 gr Substanz: 0,0497 gr H_2O, 0,3184 gr CO_2.
IV. 0,1545 gr Substanz: 8,3 ccm N bei 774 mm und 14° C.

$C_{10}H_7O_5N$:	Ber.:	Gef.:			
		I.	II.	III.	IV.
C =	54,30 %	53,28 %	54,13 %	54,15 %	—
H =	3,17 %	3,42 %	3,42 %	3,44 %	—
N =	6,34 %	—	—	—	6,45 %.

Aethylester.

Derselbe wurde auf ähnliche Weise hergestellt wie der Methylester, natürlich unter Verwendung von Aethylalkohol. Nachdem man Salzsäuregas eingeleitet hat, läßt man erkalten, saugt das erste Produkt ab und fällt im Filtrate eine weitere Menge des Esters mit Wasser aus. Aus Alkohol umkristallisiert, bildet der Aethylester weiße Nadeln, die bei 151° schmelzen.

Analysen:

I. 0,1460 gr Substanz: 0,2986 gr CO_2, 0,0502 gr H_2O.
II. 0,1500 gr Substanz: 7,7 ccm N bei 15° C. und 774 mm.

$C_{10}H_9O_5N$: Ber.: C = 56,17 %, H = 3,83 %, N = 5,96 %
Gef.: C = 55,81 %, H = 3,82 %, N = 6,12 %.

Propylester.

Der Propylester kristallisiert nur schwer, aus Propyl- oder Aethylalkohol kann man ihn rein erhalten. Er schmilzt bei 101°.

Merkurosalz.

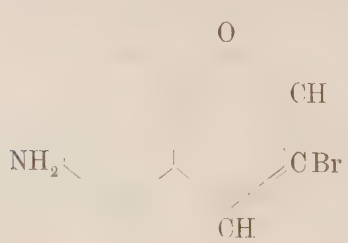
40 gr Nitrosäure werden in 10 gr (ber. 10,24 gr) trockener Soda und einem Liter Wasser zur Lösung gebracht. Von geringen Mengen ungelöst gebliebener Säure wird abfiltriert und das Filtrat mit Merkuronitratlösung im Überschuß versetzt.

Das Quecksilbersalz scheidet sich in weißen Flocken aus, die nach dem Absaugen bei etwa 100° getrocknet werden können. Die Ausbeute beträgt etwa 95 % der Theorie. Kristallisationsversuche wurden nicht ausgeführt, da für die unten beschriebene Verwendung das rohe Salz genügte.

Silbersalz.

Dasselbe wird ebenso wie das Quecksilbersalz hergestellt, zum Filtrat der Sodalösung setzt man eine berechnete Menge von Silbernitrat in wässeriger Lösung. Das Salz stellt ebenfalls ein weißes Pulver dar, es ist leichter zersetzlich als das Quecksilbersalz.

3-Brom-6-Amidocumarin.



Die Darstellung dieser Verbindung durch Reduktion des 3-Brom-6-Nitrocumarins geschah, um die 4-Nitrocumarilsäure, die mir, wie erwähnt, zuerst viel zu schaffen machte, zu umgehen.

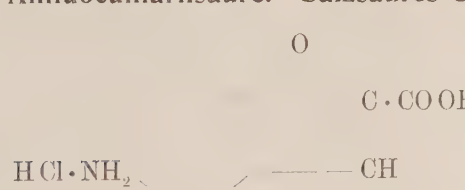
9 gr Nitrobromcumarin und 6 gr Eisen (ber. 5,6 gr) wurden mit 40 ccm Eisessig 2—3 Stunden am Rückflußkühler im gelinden Sieden erhalten. Das Reaktionsprodukt wurde nach dem Erkalten mit Bicarbonat neutralisiert und der nach dem Abfiltrieren erhaltene Rückstand mit siedendem Alkohol ausgezogen. Beim Erkalten fällt das Bromamidocumarin in feinen gelben Nadeln aus, die bei 191° schmelzen.

Die Ausbeuten ließen zu wünschen übrig, so daß es doch vorgezogen wurde, die Amidocumarilsäure über die schon beschriebene 4-Nitrocumarilsäure darzustellen.

Analyse: 0,1588 gr Substanz ergaben 0,1233 gr Bromsilber.

$C_8H_6O_2NBr$: Ber.: Br = 33,33%
Gef.: Br 33,29%.

4-Amidocumarilsäure. Salzsaures Salz.



Das in der ersten Zeit eingehaltene Verfahren der Reduktion des Methylesters der Nitrocumarilsäure mit granuliertem Zinn und Salzsäure war sehr langwierig

und gab nur schlechte Ausbeuten. Überdies wurde der Ester stets dabei verseift und das entstandene Zinndoppelsalz war, wie schon eingangs erwähnt, häufig mit 4-Bromcumarilsäure verunreinigt. Infolgedessen wurde später die Amidosäure durch Reduktion der reinen Nitrosäure selbst hergestellt und in guter Ausbeute erhalten.

10 gr 4-Nitrocumarilsäure vom Schmelzpunkt 255—275° wurden in 250 ccm Alkohol gelöst und 100 ccm konz. Salzsäure hinzugesetzt.

Unter Kochen am Rückflußkühler wird allmählich 20 gr Zinnfolie (ber. 18,35 gr) eingetragen.

In etwa 15 Minuten geht alles Zinn in Lösung, man filtriert von geringen Verunreinigungen ab und erhält eine klare farblose Lösung des Zinndoppelsalzes, aus der sich letzteres nach dem Abdestillieren des Alkohols als weißer Kristallbrei abscheidet.

Das Zinndoppelsalz ist in heißem Wasser leicht löslich, man nimmt es mit 1 Liter Wasser, dem man etwas Salzsäure zusetzt, auf und leitet in der Hitze mehrere Stunden Schwefelwasserstoff ein. Dann filtriert man vom abgeschiedenen Schwefelzinn, verdampft das Filtrat zur Trockne, löst den Rückstand wieder in einem Liter Wasser mit etwas Salzsäure und leitet nochmals Schwefelwasserstoff ein. Dieselbe Operation wiederholt man am besten noch zum dritten Male, da die letzten Anteile des Zinns sehr schwer zu entfernen sind. Aus dem Filtrat des Schwefelwasserstoffniederschlages scheidet sich beim Verdunsten des Wassers das salzsaure Salz der 4-Amidocumarilsäure in langen

weißen Nadeln ab. Die Ausbeute an salzsaurem Salz, die bei den ersten Versuchen kaum 20 % betrug, konnte zuletzt bis auf etwa 85 % gesteigert werden. Das Salz ist in verdünnter Chlorwasserstoffsäure sehr leicht, in konzentrierter dagegen ziemlich schwer löslich. Auch in Wasser löst es sich leicht, aus der Lösung scheidet sich die freie Amidosäure ab, die dann kaum noch wasserlöslich ist.

Das salzsaure Salz schmilzt und verbrennt sehr schwer, eine stimmende Kohlenstoffanalyse war nur nach Messinger[1]) zu erhalten. Das Chlor wurde titrimetrisch bestimmt.

Ein Platindoppelsalz konnte ich nicht bekommen.

Analysen:

I. 0,1870 gr Substanz: 0,0659 gr H_2O, 0,2079 gr CO_2.

II. 0,1550 gr Substanz (nach Messinger) 0,2867 gr CO_2.

III. 0,1046 gr Substanz verbrauchte 4,93 ccm $^1/_{10}$ n. Silbernitratlösung.

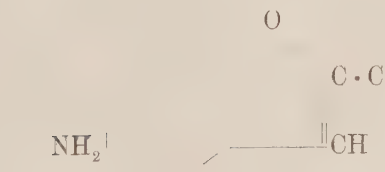
$C_9H_8O_3NCl$: Ber.: C = 50,70 %, H = 3,76 %, Cl = 16,60 %.

I. Gef.: C = 30,32 %, H = 3,92 %.

II. Gef.: C = 50,44 % (nach Messinger)

III. Gef.: Cl — 16,70 %.

4-Amidocumarilsäure.



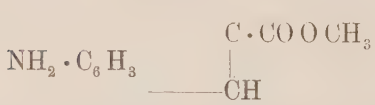
[1]) Ber. 21. 2910. (1888).

Die freie Säure erhält man am besten, wenn man die Lösung des salzsauren Salzes in verdünnter Chlorwasserstoffsäure in der Wärme vorsichtig mit Ammoniak neutralisiert. Beim Erkalten fällt die 4-Amidocumarilsäure in feinen weißen Nadeln aus, die sich an der Luft und auch unter Wasser bald bräunen. Die Säure zeigt bei 300° noch keine Neigung, zu schmelzen, stellt also wohl ein inneres Salz von vielleicht höherem Molekulargewicht dar. Auf dem Platinblech erhitzt, hinterläßt sie eine schwer verbrennende Kohle. Eine Stickstoffbestimmung ergab ein genügendes Resultat.

Analyse: 0,1778 gr Substanz ergab 12,4 ccm N bei 26° C und 758 mm B.

$C_9H_7O_3N$: Ber.: N = 7,91 %
Gef.: N = 7,74 %.

Methylester.



Das salzsaure Salz der Amidocumarilsäure wurde in Methylalkohol suspendiert und Salzsäuregas bis zur Sättigung eingeleitet. Das Reaktionsprodukt gießt man in konzentrierte Kaliumkarbonatlösung, worauf sich der Ester abscheidet. Er läßt sich aus heißem Wasser umkristallisieren und bildet dann lange glänzende Nadeln, die bei 111° schmelzen.

Analyse: 0,1918 gr Substanz ergaben 11,7 ccm N bei 21° und 768 mm B.

$C_{10}H_9O_3N$: Ber.: N = 7,33 %
Gef.: N = 7,02 %.

Ausgehend von diesem Methylester wurde versucht, nach der Sandmeyerschen Methode über das Cyanid zu der Cumaron-1,-4-Dicarbonsäure zu gelangen.

Jedoch schlugen die Versuche, hauptsächlich aus Mangel an Material, fehl. Die betreffende Säure ist schon von Oetker [1]) in kleinen Mengen erhalten worden.

Nebenprodukte.

Bei der Darstellung des Cumarindibromids läßt sich die Abspaltung von Bromwasserstoff nicht gänzlich vermeiden, und auch bei der Umwandlung des Dibromids mit alkoholischem Kali scheinen sich außer dem 3-Bromcumarin Nebenprodukte zu bilden. Besonders häufig wurde das

3-6-Dibromcumarin

isoliert, das auch beim Nitrieren unverändert bleibt. Es ist in kaltem Alkohol schwerer löslich als 3-Bromcumarin und läßt sich leicht von ihm trennen. Dadurch, daß es beim Kochen mit Alkalien in 4-Bromcumarilsäure übergeht, läßt es sich leicht identifizieren.

Es kristallisiert in feinen weißen Nadeln, deren Schmelzpunkt bei 179 ° gefunden wurde.

Analyse: 0,1988 gr Substanz ergaben 0,2428 gr Bromsilber.

$C_9H_4O_2Br_2$: Ber. Br = 52,63 %
Gef. Br = 51,97 %.

Ein Bromcumarin, das bei 166 ° schmolz und ebenfalls feine weiße Nadeln bildete, wurde auf ähnliche Weise wie das 3,-6-Dibromcumarin gefunden. Dieses

[1]) Inaug.-Diss. Rostock 1904.

Bromid von 166° widersteht ebenfalls der Nitrierung und konnte auch aus der Mutterlauge des Nitrobromcumarins gewonnen werden.

Die Konstitution dieses Bromides konnte nicht ergründet werden, Brombestimmungen ergaben für ein Dibromid zu niedrige Werte. Durch alkoholische Kalilauge wurde das Bromid nicht verändert.

Analysen:

I. 0,2282 gr Substanz ergaben 0,2588 gr Bromsilber.
II. 0,1629 gr Substanz ergaben 0,1843 gr Bromsilber.

Für ein Dibromcumarin:

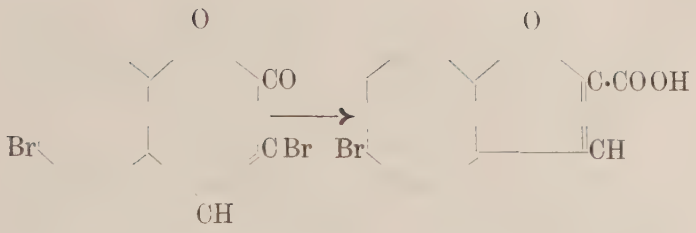
$C_9H_4O_2Br_2$: Ber.: Br = 52,63 %
Gef.: Br = 48,26 % 48,15 %.

4-Bromcumarilsäure.

Wenn das Zinndoppelsalz der 4-Amidocumarilsäure in Wasser gelöst wurde, erhielt ich anfangs meist einen unlöslichen Rückstand, der stark halogenhaltig war. Ich nahm an, daß es sich um eine chlorhaltige Säure handelte, die durch Einwirkung der Salzsäure entstanden sein mußte.

Der Körper ließ sich durch Umkristallisieren aus Alkohol leicht rein erhalten und schmolz dann bei 253°.

Wie verschiedene Reaktionen und auch die Analyse erwiesen, hatte ich 4-Bromcumarilsäure in Händen. Dieselbe kann wohl nur aus 3,-6-Dibromcumarin, das ja, wie schon erwähnt, dem Nitrobromcumarin oft als Verunreinigung beigemengt war, entstanden sein.



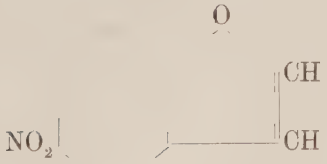
Es war also neben der 4-Nitrocumarilsäure schon etwas 4-Bromcumarilsäure gebildet worden. In der Tat war zuerst die rohe Nitrosäure stets halogenhaltig. Bei der Reduktion wurde dann die Bromcumarilsäure natürlich nicht angegriffen. Später wurde dieser Mißstand durch bessere Reinigung des Nitrobromcumarins gänzlich vermieden.

Analyse: 0,2712 gr Substanz ergaben 0,2101 gr Bromsilber.

$C_9H_5O_3Br$: Ber.: Br = 33,19 %

Gef.: Br 32,97 %.

4-Nitrocumaron.



Erhitzt man 4-Nitrocumarilsäure für sich, so sublimiert ein Gemisch von unveränderter Säure und Nitrocumaron über.

Da jedoch der größte Teil der Säure verkohlt, gelang es nicht, nennenswerte Mengen von Nitrocumaron auf diesem Wege zu gewinnen. Mischt man die Nitro-

säure mit der 3—4fachen Menge Kalk, so muß man, um geringe Mengen des Cumarons überzutreiben, sehr hohe Temperatur anwenden, auch hier findet größtenteils Verkohlung der Säure statt.

Weit bessere Resultate ergab die Destillation des Silber- und besonders die des Merkurosalzes. Je 30 gr des Quecksilberoxydulsalzes wurden aus einer geräumigen kurzhalsigen Retorte der trockenen Destillation unterworfen. Die Erwärmung nimmt man mit der 3—4 cm hohen Flamme eines Bunsenbrenners in der Weise vor, daß man stets nur einen Teil der Retortenwandung auf einmal erwärmt. An dieser Stelle zersetzt sich das Quecksilbersalz unter Feuererscheinung und das Nitrocumaron destilliert in dicken Dampfwolken über. Man fängt es in einem langen weiten Rohr auf, das wegen der mitentweichenden Quecksilberdämpfe luftdicht an die ebenfalls sehr weite Retortenöffnung anschließen muß. An das Glasrohr war noch eine tubulierte Vorlage angeschlossen, von der aus die Dämpfe durch ein Glasrohr in ein mit Alkohol gefülltes Gefäß gelangten. Die Öffnung dieses Gefäßes wurde mit Watte lose verstopft. Die Dämpfe des Nitrocumarons verdichten sich sofort zu gelblichen Flocken, die in dichten Wolken durch den ganzen Apparat streichen. Der größte Teil wird schon in dem der Retorte zunächst befindlichen Glasrohr und in der Vorlage niedergeschlagen. Der Alkohol nimmt den Rest auf, nur wenn die Reaktion einmal zu heftig wird, treten noch Dämpfe durch den Alkohol in die Luft aus. Gehen keine nennenswerten Mengen des Nitrocumarons mehr über, erhitzt man die Retorte

allmählich mit vollem Brenner bis zur dunklen Rotglut. In der Retorte bleibt neben metallischem Quecksilber eine schwarze poröse Kohle zurück. Das Nitrocumaron wird zunächst zur Entfernung mitübergegangenen Quecksilbers aus Alkohol umkristallisiert und dann durch Wasserdampfdestillation völlig gereinigt. Es kristallisiert im Kühler in kräftigen weißen Nadeln aus, die einen schwachen grünlichen Schimmer haben.

Der Schmelzpunkt liegt bei 114°—115°. Die Ausbeute betrug im Durchschnitt 35—40 % der Theorie.

4-Nitrocumaron ist schon in der Kälte löslich in Aether, Alkohol und Eisessig, fast unlöslich in kaltem, leichter löslich in heißem Wasser. Mit Schwefelsäure erhält man eine intensiv gelbrote Lösung, die beim Erhitzen erst fast farblos, dann wieder dunkler wird. Aus alkoholischer Kalilauge, in der sich 4-Nitrocumaron beim Erhitzen löst, fällt es beim Ansäuern unverändert wieder aus.

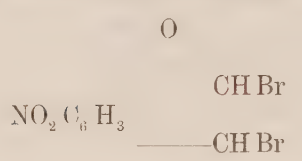
Auch aus dem Silbersalz kann man das Nitrocumaron erhalten, nur muß man dann mit kleineren Mengen arbeiten, da die Zersetzung schon bei ziemlich niederer Temperatur vor sich geht und sich unter lebhafter Feuererscheinung durch die ganze Masse ausbreitet. Bei einiger Vorsicht erhält man dieselben Ausbeuten wie beim Quecksilbersalz.

Analysen:

I. 0,1764 gr Substanz ergaben 12,4 ccm N bei 13° C. und 754 mm.
II. 0,1612 gr Substanz ergaben 0,0466 gr H_2O und 0,3460 gr CO_2.

$C_8H_5O_3N$: Ber.: C = 58,89 % H = 3,07 % N = 8,58 %.
Gef.: C = 58,53 % H = 3,21 % N = 8,27 %.

4-Nitrocumarondibromid.



2 gr 4-Nitrocumaron wurden in 20 ccm Schwefelkohlenstoff suspendiert und 2 gr Brom in ebensoviel Schwefelkohlenstoff gelöst hinzugefügt. Schon nach wenigen Stunden ist die berechnete Menge Brom verbraucht, ohne daß man eine Abspaltung von Bromwasserstoff beobachten konnte. Nach dem Verdunsten hinterbleibt eine weiße Masse, die beim Verreiben mit wenig Alkohol auf einem Tonteller in ein trockenes weißes Pulver zerfällt. Kristallisiert man aus Ligroin um, so erhält man kräftige kleine Nadeln, die bei 74° schmelzen.

Bei der Destillation gibt das Dibromid Brom und Bromwasserstoffsäure ab, es destilliert zum größten Teile Nitrocumaron über. Nitrocumaron wird auch beim Kochen des Dibromids mit Wasser regeneriert.

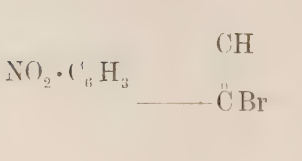
In konzentrierter Schwefelsäure löst sich das Dribomid beim Erhitzen unter schwacher Gelbfärbung.

Analyse: 0.2117 gr Substanz ergaben 0.2450 gr Bromsilber.

$C_8H_5O_3NBr_2$: Ber.: Br = 49.54 %

Gef.: Br = 49,25 %.

2-Brom-4-Nitrocumaron.



Übergießt man das Dibromid mit warmer alkoholischer Kalilauge, so findet unter Ausscheidung von Bromkalium heftige Reaktion statt. Man versetzt mit Wasser und saugt das abgeschiedene Bromid ab.

Aus verdünntem Alkohol umkristallisiert, schmilzt es bei 143°. Die Ausbeute war sehr gut.

Gegen Schwefelsäure zeigt es dasselbe Verhalten wie das Dibromid.

Analyse: 0.1602 gr Substanz ergaben 0.1222 gr Bromsilber.

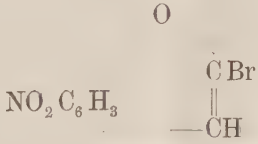
$C_8H_4O_3NBr$: Ber.: Br = 32.54 %

Gef.: Br = 33.06 %.

1-Brom-4-Nitrocumaron.

Destilliert man das Dibromid trocken und kristallisiert das erhaltene Produkt aus verdünntem Alkohol um, so fällt zunächst 4-Nitrocumaron aus. Außerdem konnten durch fraktionierte Kristallisation geringe Mengen des 2-Brom-4-Nitrocumarons und etwas größere Mengen eines anderen Bromids erhalten werden, das nach mehrmaligem Umkristallisieren bei 88° schmolz.

Es bildet feine weiße Nadeln und dürfte, wie in der Einleitung näher ausgeführt ist, 1-Brom-4-Nitrocumaron sein.



Eine Analyse konnte aus Mangel an Material nicht ausgeführt werden.

4-Amidocumaron.

5 gr Nitrocumaron wurden in 40 ccm Eisessig gelöst und 6 gr Eisenspäne hinzugefügt.

Man erhitzt auf dem Drahtnetz zum Sieden, bis alles Eisen in Lösung gegangen ist. Nach 3—4 Stunden ist dies der Fall, man macht nun das Reaktionsgemisch alkalisch und leitet Wasserdampf ein. Das 4-Amidocumaron geht als fast farbloses Öl von anilinartigem Geruch sehr leicht über.

Das Destillat wird alkalisch gemacht, ausgeäthert und die ätherische Lösung über entwässertem Natriumsulfat scharf getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Äthers kann das zurückbleibende Öl durch wiederholte Destillation bei gewöhnlichem Druck gereinigt werden. Der Siedepunkt liegt bei 254—255°.

Das 4-Amidocumaron erstarrt auch im Kältegemisch nicht. An der Luft färbt es sich bald gelb, dann tiefrot. Mit Chloroform und alkoholischer Kalilauge gibt es den charakteristischen Geruch eines Isonitrils.

Mit konzentrierter Schwefelsäure tritt in der Kälte Gelbfärbung, bei gelindem Erwärmen eine schöne Purpurfärbung ein, die aber bald in ein unansehnliches Braun übergeht. Mit verdünnter Schwefelsäure fällt das schwerlösliche Sulfat aus.

Analysen:

I. 0,1788 gr Substanz ergaben 16,0 ccm N bei 17° C und 760 mm Bar.

II. 0,1650 gr Substanz: 0,0805 gr H_2O, 0,4348 gr CO_2.

C_8H_7ON: Ber.: C = 72,18 %, H = 5,26 %, N = 10,52 %

Gef.: C = 71,85 %, H = 5,42 %, N = 10,39 %.

4-Amidocumaron-Chlorhydrat.

Erhält man am besten durch Einleiten von Salzsäuregas in eine ätherische Lösung des 4-Amidocumarons.

Das Chlorhydrat fällt als weißes Pulver aus, das in verdünnter Salzsäure ziemlich schwer löslich ist. Übergießt man Amidocumaron direkt mit 10 %iger Salzsäure, so erhält man das Chlorhydrat meistens in langen Nadeln, manchmal aber auch in großen dünnen Kristallblättern. Das Salz schmilzt unter Zersetzung bei 249°.

Analyse: 0,1453 gr Substanz verbrauchte 8,45 ccm 1/10 n. Silbernitrat.

C_8H_8ONCl: Ber.: Cl = 20,95 %

Gef.: Cl = 20,61 %.

4-Acetamidocumaron.

Versetzt man Amidocumaron mit Essigsäureanhydrid und erwärmt, so tritt Reaktion ein.

Fügt man nach Beendigung der Reaktion Wasser hinzu, so scheidet sich ein Öl ab, das in heißem Wasser schwer löslich ist. Beim Erkalten fällt die Acetylverbindung in schönen großen Prismen aus. Der Schmelzpunkt liegt bei 99°. Mitunter enthält man auch

aus der wässrigen Lösung sehr lange klare Nadeln, die schon bei 74° schmelzen und nach einiger Zeit, besonders schnell, wenn sie dem Lichte ausgesetzt sind, in die hochschmelzende Modifikation übergehen. Die Nadeln werden dann undurchsichtig und zerfallen.

Die Acetylverbindung ist also dimorph wie Benzophenon, und zwar ist der Unterschied in der Kristallform beider Modifikationen ganz bedeutend.

Analyse: 0,2003 gr Substanz ergaben 15,0 ccm N bei 23° C. u. 766 mm B.

$C_{10}H_9O_2N$: Ber. N = 8,00 %
Gef.: N = 8,46 %.

Platindoppelsalz des 4-Amidocumarons.

Versetzt man eine alkoholische Lösung von 4-Amidocumaron mit Salzsäure und dann mit Platinchloridlösung, so scheidet sich das Platindoppelsalz in kleinen gelben Nadeln ab. Das Salz zersetzt sich beim Erhitzen, ohne einen scharfen Schmelzpunkt zu geben.

Analyse: 0,2618 gr Substanz ergaben 0,0752 gr Platin.

$C_{16}H_{16}O_2N_2Cl_6Pt$: Ber.: Pt = 28,85 %
Gef.: Pt = 28,72 %.

Cumarylphenylharnstoff.

$C_6H_5NH \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_3 \cdot C_2H_2O$.

Fügt man Phenylcyanat in berechneter Menge zum Amidocumaron, so fällt sofort ein fester weißer Körper aus, der in Essigsäure ziemlich löslich ist. Mehrfach daraus umkristallisiert, schmilzt er bei 214° und bildet dann feine weiße Nadeln.

Merkwürdigerweise erstarrt der geschmolzene Harnstoff sofort wieder kristallinisch und geht in eine hochschmelzende Modifikation über. Letztere läßt sich auch aus verdünnter Essigsäure umkristallisieren und schmilzt dann bei 281°, wobei sie schon vor dem Schmelzen eine teilweise Zersetzung erleidet. Die hochschmelzende Form ging beim Umkristallisieren nicht wieder in die niedrigschmelzende über.

Analyse: 0,1484 gr Substanz ergaben 14,6 ccm N bei 21° C. u. 758 mm B.

$C_{15}H_{12}O_2N_2$: Ber.: N = 11,11 %
Gef.: N = 11,17 %.

4-Jodcumaron.

4 Gramm Amidocumaron wurden in salzsaurer Lösung mit der berechneten Menge Natriumnitrit diazotiert und 5 Gramm Jodkalium in 20 ccm Wasser hinzugefügt.

Nach einiger Zeit wird das Reaktionsprodukt gelinde erwärmt, dann alkalisch gemacht und das leichtflüchtige Jodcumaron übergetrieben.

Erhalten wurden nur geringe Mengen eines schwach gelben Öles, das durch Destillation gereinigt werden konnte. Es erstarrt im Kältegemisch und schmilzt dann bei 10—11°.

Eine Analyse konnte nicht ausgeführt werden.

4-Bromcumaron.

Diese Verbindung wurde aus dem 4-Amidocumaron nach der Sandmeyerschen Reaktion leicht in guter

Ausbeute erhalten. 4-Bromcumaron stellt ein schwach gelbliches Öl dar und ist auf anderem Wege schon mehrfach erhalten worden. Seine Konstitution wurde von Stoermer und Helbig,[1]) die es synthetisch darstellten, erwiesen, und da es mit Brom feste wohlcharakterisierte Körper bildet, die ohne Schwierigkeiten erhalten wurden, so ist damit auch, wie schon in der Einleitung des näheren auseinandergesetzt wurde, die Konstitution der von mir dargestellten Cumarone festgestellt. (Vgl. S. 15 und 16).

4-Chlorcumaron.

Gelegentlich der Darstellung des 4-Cyancumarons aus 4-Amidocumaron nach Sandmeyer erhielt ich als starke Verunreinigung des Cyanids einen öligen Körper.

Einmal entstand sogar nur dieses fast farblose Öl, das mit Wasserdämpfen leicht überging und durch Destillation bei gewöhnlichem Druck gereinigt werden konnte. Es siedete bei 209—211°, war stark halogenhaltig und erwies sich, wie die Analyse ergab, als reines 4-Chlorcumaron. Der Diazorest war also statt durch Cyan durch Chlor ersetzt worden.

Das 4-Chlorcumaron ist schon von Stoermer und Bauer[2]) dargestellt worden, der etwas höher angegebene Siedepunkt erklärt sich wohl dadurch, daß den genannten Autoren nur sehr kleine Mengen der

[1]) Stoermer, Ann. 312, 323 (1900).
[2]) Stoermer, Ann. 312, 325. (1900).

Verbindung zur Verfügung standen, so daß der Siedepunkt nicht sehr genau bestimmt werden konnte.

Analyse: 0,2329 gr Substanz ergaben 0,2248 gr Chlorsilber.

$C_8 H_5 O Cl$: Ber.: Cl = 23,28 %
Gef.: Cl = 23,44 %.

4-Cyancumaron.

2 Gramm Amidocumaron wurden in 25 ccm 10 % Salzsäure unter Erwärmen gelöst und die Lösung unter lebhaftem Umrühren schnell abgekühlt. Man diazotiert mit 1,1 gr Natriumnitrit in 5 ccm Wasser. Inzwischen hat man 4 gr Kupfersulfat in 20 gr Wasser gelöst und unter Erwärmen 4,5 gr Cyankali in 10 ccm Wasser allmählich hinzugefügt. In diese Kupfercyanürlösung trägt man die Diazolösung allmählich ein und erwärmt noch 1/4 Stunde gelinde auf dem Wasserbade. Das Nitril wird mit Wasserdämpfen, mit denen es nicht sehr leicht flüchtig ist, abgetrieben. Schon im Kühler scheidet es sich in langen weißen Nadeln aus.

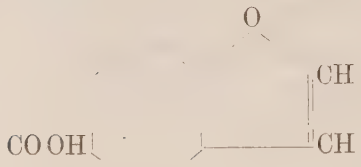
Aus heißem Wasser umkristallisiert, schmilzt es bei 83°.

Die Ausbeute war sehr gut; da aber bei weiteren Versuchen die Diazogruppe fast stets durch Chlor ersetzt wurde, gelang es nicht, noch nennenswerte Mengen des Cyanides herzustellen.

Analyse: 0,1310 gr Substanz ergaben 11,5 ccm N bei 25° C und 768 mm Bar.

$C_9 H_5 O N$: Ber.: N = 9,79 %
Gef.: N = 9,92 %.

Cumaron-4-Carbonsäure.



Cyancumaron wurde mit einem Überschuß von alkoholischer Kalilauge am Rückflußkühler etwa 2 Stunden lang im gelinden Sieden erhalten. Dann wird der Alkohol verdunstet und das Reaktionsprodukt mit Wasser versetzt und mit Salzsäure angesäuert. Die ausgeschiedene rohe Säure wird zur Reinigung in Soda gelöst und nochmals mit Salzsäure ausgefällt. Ganz rein erhält man sie durch Umkristallisieren aus heißem Wasser, indem sie ziemlich leicht löslich ist. Sie bildet kleine weiße Nadeln, die bei 184° schmelzen. Die isomere Cumarilsäure schmilzt bei 191—192°.

Aus den schon angeführten Gründen gelang es nicht, weitere Mengen der Säure herzustellen, so daß darauf verzichtet werden mußte, sie durch einige Derivate genauer zu charakterisieren.

Analyse: 0,1129 gr Substanz ergab 0,0361 gr H_2O und 0,2751 gr CO_2.

$C_9H_6O_3$: Ber.: C 66,66 %, H = 3,70 %
Gef.: C — 66,45 %, H = 3,55 %.

4-Oxycumaron (Cumarenol-4).

4-Amidocumaron wurde in salzsaurer Lösung diazotiert und das Diazochlorid auf dem Wasserbade einige Zeit gelinde erwärmt. Das ziemlich schwer

flüchtige Phenol wird mit Wasserdämpfen übergetrieben und aus dem Destillat ausgeäthert. Die ätherische Lösung wird über entwässertem Glaubersalz getrocknet und der Destillation bei gewöhnlichem Druck unterworfen. Der Siedepunkt des alsbald erstarrenden Phenols liegt bei 248—249°. Man reinigt es völlig durch Umkristallisieren aus Ligroin oder Gasolin. Aus diesen Lösungsmitteln kristallisiert es in großen langgestreckten sechsseitigen Tafeln. F. P. 62°. Das Oxycumaron ist in jedem Verhältnis in Alkohol und Aether löslich, leicht löslich in Wasser und Natronlauge. Bringt man einen Kristall in konzentrierte Schwefelsäure, so färbt er sich blutrot, bei geringem Erhitzen tritt Verkohlung ein. 4-Oxycumaron riecht intensiv phenolartig, jedoch erinnert der Geruch auch an Methylketol. Die Lösungen zeigen keinerlei Fluoreszenz. Mit Bromwasser erhält man noch in außerordentlicher Verdünnung einen gelblichen Niederschlag eines bromierten Oxycumarons, jedoch gelang es nicht, dieses Bromid rein zu erhalten.

Die Ausbeuten an Oxycumaron waren sehr schlecht.

Analyse: 0,1125 gr Substanz ergaben 0,0466 gr H_2O, 0,2966 gr CO_2.

$C_8H_6O_2$: Ber.: C = 71,64 %, H = 4,48 %
Gef.: C = 71,89 %, H = 4,60 %.

4-Methoxylcumaron.

4-Oxycumaron wird in Natronlauge gelöst und mit Dimethylsulfat geschüttelt.

Das Reaktionsgemisch erwärmt sich und es scheidet sich ein Öl ab, das im Kältegemisch zu glänzenden Blättchen erstarrt. Bei Beginn der Reaktion tritt ein äußerst intensiver süßlicher Geruch auf, der für diesen Körper sehr charakteristisch ist.

Das 4-Methoxylcumaron läßt sich aus verdünntem Alkohol umkristallisieren und schmilzt dann bei 37°.

Fluoreszenzerscheinungen konnten auch hier nicht beobachtet werden.

Analyse: 0,1120 gr Substanz ergaben 0,0563 gr H_2O und 0,2997 gr CO_2.

$C_9H_8O_2$: Ber.: C = 72,97 %, H = 5,41 %
Gef.: C = 72,97 %, H = 5,58 %.

4-Benzoyloxycumaron.

Wurde nach Schotten-Baumann dargestellt. Es kristallisiert aus verdünntem Alkohol oder aus Essigsäure in kleinen weißen Nädelchen. F. P. 77°.

Analyse: 0,1034 gr Substanz ergaben 0,0417 gr H_2O und 0,2854 gr CO_2.

$C_{15}H_{10}O_3$: Ber.: C = 75,63 %, H = 4,20 %
Gef.: C = 75,27 %, H = 4,51 %.

Chloramidocumaron.

Bei der Darstellung des 4-Amidocumarons entstand, wenn die Reduktion mit Zinn und Salzsäure ausgeführt wurde, stets in kleinerer oder größerer Menge ein fester halogenhaltiger Körper, der sich beim Abkühlen des 4-Amidocumarons ausschied.

Durch Abpressen auf Ton ließ er sich leicht von dem öligen Amidocumaron trennen. Die beste Ausbeute an diesem Nebenprodukt, das sich als ein Chloramidocumaron erwies, bekommt man auf folgende Weise.

10 gr Nitrocumaron wurden in 80 ccm konz. Salzsäure suspendiert und 23 gr Zinnfolie allmählich hinzugefügt. Das Reaktionsprodukt wird alkalisch gemacht, dann äthert man aus, trocknet die ätherische Lösung und verdunstet den Äther. Es hinterbleibt ein gelbliches Öl, das sich bei gewöhnlichem Druck nicht destillieren ließ. Bei etwa 240° wurde Ammoniak abgespalten, so daß die Destillation aufgegeben und der Kolbeninhalt mit Wasserdämpfen destilliert wurde. Es geht ein fester Körper über, der in glänzenden weißen Nadeln auskristallisiert. Beim Umkristallisieren aus siedendem Wasser erhält man leicht mehrere Zoll lange Nadeln, die bei 91° schmelzen.

Wie die Analyse ergab, hatte sich ein Chloramidocumaron gebildet, das durch Einwirkung der Salzsäure auf eine intermediär gebildete Hydroxylaminoverbindung entstanden ist. Derartige Reaktionen sind häufig beobachtet, das Chlor sucht dabei stets ein der Amidogruppe benachbartes Kohlenstoffatom auf.

Das Chloramidocumaron ist schon in der Kälte in allen organischen Lösungsmitteln spielend leicht löslich. In kaltem Wasser ist es dagegen sehr schwer löslich, leichter in heißem, dem man etwas Alkohol zusetzt.

Analyse: 0,3052 gr Substanz ergaben 0,2646 gr Chlorsilber.

C_8H_6ONCl: Ber.: Cl = 21,19 %
Gef.: Cl = 21,43 %.

Eine analoge Bromverbindung konnte nicht erhalten werden.

Chloramidocumaron-Chlorhydrat.

Das Salz kristallisiert aus verdünnter Chlorwasserstoffsäure in langen prismatischen Nadeln. Es schmilzt bei 245 ° unter Zersetzung.

Analyse: 0,1640 gr Substanz verbrauchte 8,20 ccm $^1/_{10}$ n. Silbernitrat.

$C_8H_7ONCl_2$: Ber.: Cl = 17,40 %
Gef.: Cl = 17,72 %.

Das Platindoppelsalz ist in Wasser und Alkohol außerordentlich leicht löslich. Überläßt man die salzsäurehaltige alkoholische Lösung der freiwilligen Verdunstung, so scheidet sich erst aus sehr konzentrierter Lösung das Platindoppelsalz in kleinen gelbbraunen Prismen ab, die beim Erhitzen zersetzt werden.

Chloracetamidocumaron.

Die Acetylverbindung kristallisiert aus heißem Wasser in schönen langen Nadeln. F. P. 137 °.

Analyse: 0,1711 gr Substanz ergaben 0,1145 gr Chlorsilber.

$C_{10}H_8O_2NCl$: Ber.: Cl = 16,95 %
Gef.: Cl = 16,55 %.

Anhang.

1-4-Dinitrocumaron.

a) Aus Cumarilsäure.

Da die Nitrocumarilsäure anfangs der Reindarstellung Schwierigkeiten entgegensetzte, wurde versucht, sie auf einem anderen Wege zu erhalten und zwar durch direktes Nitrieren der Cumarilsäure. Letztere wird durch Eintragen des Cumarindibromides in überschüssige alkoholische Kalilauge bequem in größeren Mengen dargestellt. Die Nitrierung wurde in verschiedenster Weise ausgeführt, jedoch entstand immer eine Dinitroverbindung, indem nicht nur in den Kern eine Nitrogruppe eintrat, sondern auch die Carboxylgruppe zerstört und durch eine Nitrogruppe ersetzt wurde. Die beste Ausbeute an diesem Nitrocumaron wurde erhalten, wenn man die Cumarilsäure in rauchende Salpetersäure ohne jede Kühlung nach und nach einträgt und schließlich die Reaktion durch Erhitzen auf dem Wasserbade vervollständigt. Beim Eingießen der Lösung in viel Wasser fällt das Dinitrocumaron in gelben Flocken aus.

Die Ausbeute an Rohmaterial war fast quantitativ, jedoch konnten durch Umkristallisieren kaum 40 % rein erhalten werden. Der Körper ist unlöslich in Wasser, mäßig löslich in Alkohol und Eisessig. Aus letzteren beiden Lösungsmitteln kristallisiert er in prächtigen gelben Nadeln, die nach mehrmaligem Umkristallisieren fast farblos werden und dann bei 168—169° schmelzen.

Vielleicht könnte es gelingen, durch Nitrierung des Cumarilsäureesters zum Nitrocumarilsäureester zu gelangen.

Analysen:

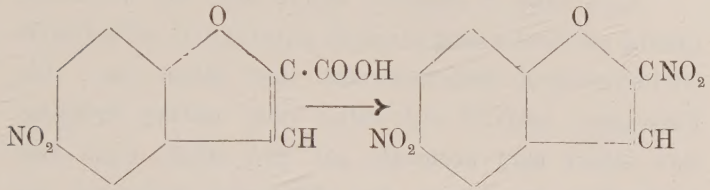
I. 0,1535 gr Substanz: 0,0308 gr H_2O 0,2591 gr CO_2.
II. 1,444 gr Substanz: 16,5 ccm N bei 14° C. und 764 mm B.
III. 1,1583 gr Substanz: 17,9 ccm N bei 15° C. und 750 mm B.

$C_8H_4O_5N_2$: Ber.: C 46,15 %, H = 1,92 %, N = 13,46 %.
I. Gef.: C — 46,03 %, H = 2,23 %, —
II. Gef.: — — N — 13,48 %.
III. Gef.: — — N = 13,12 %.

b) Aus 4-Nitrocumarilsäure.

20 gr 4-Nitrocumarilsäure werden ohne Kühlung in 30—40 ccm rauchender Salpetersäure gelöst und zur Vervollständigung der Reaktion noch ½ Stunde auf dem Wasserbade erwärmt. Das Reaktionsprodukt gießt man in ½ Liter kaltes Wasser, worauf das 1-4-Dinitrocumaron als gelbbraunes Pulver ausfällt. Das Rohprodukt ist stark verunreinigt, man kristallisiert es zur Reinigung am besten abwechselnd aus Alkohol und Eisessig um, es zeigt dann schließlich denselben Schmelzpunkt, wie das aus der Cumarilsäure erhaltene Produkt.

Die Identität der beiden Verbindungen wird dadurch bestätigt, daß beim Mischen beider Körper der Schmelzpunkt nicht sinkt. Die Konstitution ist durch die Darstellung aus der Nitrocumarilsäure bewiesen.



Beim Arbeiten mit diesem Körper ist Vorsicht geboten, da er die Haut stark angreift und unangenehmen Ausschlag erzeugen kann.

Versuche zur Darstellung des 4-Nitro-Isonitrosocumaranons.

Nach den Angaben von Kahlert[1]), der aus dem 1-Nitrocumaron ein Isonitrosocumaranon erhielt, wurde versucht, auch das 1,-4-Dinitrocumaron in eine analoge Verbindung überzuführen. Jedoch stellten die in geringer Ausbeute entstandenen Produkte eine solche Verbindung zweifellos nicht dar. Die besten Resultate wurden bei Anwendung sehr niedriger Temperaturen und nicht zu langer Einwirkungsdauer des Natriumäthylats erzielt.

5 gr Dinitrocumaron wurden in siedendem absoluten Alkohol gelöst und unter stetem Schütteln gekühlt, hierbei scheidet sich das Cumaron in sehr fein verteiltem Zustande teilweise wieder ab. Man setzt nun das Gefäß in ein Kältegemisch und fügt allmählich eine

[1]) In.-Diss. Rost. 1902.

ebenfalls gekühlte Lösung von 5 gr Natrium in 60 ccm absolutem Alkohol hinzu. Die Lösung färbt sich sofort tief bordeauxrot und auch das ausgeschiedene Dinitrocumaron geht bald wieder völlig in Lösung.

Nach etwa 2 Stunden äthert man die alkalische Lösung zur Entfernung von etwa unverändert gebliebenem Dinitrocumaron mehrfach aus und säuert an. Die Flüssigkeit entfärbt sich völlig unter starker Trübung. Nun äthert man nochmals aus und erhält nach dem Verdunsten des Äthers eine gelbbraune Schmiere, die mit etwas Alkohol verrieben zu einem festen gelben Pulver wird.

Das entstandene Produkt ist in siedendem Alkohol ziemlich leicht, in heißem Wasser sehr schwer löslich.

Durch fraktionierte Kristallisation aus Wasser erhält man ein leichter lösliches Produkt, das in farblosen kleinen Nadeln kristallisiert und bei 170—172° schmilzt, und einen sehr schwer löslichen Körper, der ebenfalls kleine Nadeln bildet, die bei 209—210° schmelzen. Beide Körper wurden wiederholt erhalten, aber stets in sehr geringen Mengen. Nach dem Kochen mit Salzsäure reduzieren sie Fehlings Lösung nicht, spalten also kein Hydroxylamin ab. Der bei 209—210° schmelzende Körper ergab folgende Analysen:

I. 0,0674 gr Substanz: 3,0 ccm N bei 23° C und 764 mm B
II. 0,0660 gr Substanz: 3,2 ccm N bei 27° C und 762 mm B.

$C_8H_4O_5N_2$: Ber.: N = 13,46 %
I. Gef.: N = 5,03 %
II. Gef.: N = 5,33 %.

Vorliegende Arbeit wurde im Chemischen Institut zu Rostock auf Veranlassung des Herrn Professor Dr. Stoermer ausgeführt.

Meinen hochverehrten Lehrern, Herrn Professor Dr. Michaelis und Herrn Professor Dr. Stoermer, für ihren stets bereitwilligst erteilten Rat auch an dieser Stelle meinen herzlichsten Dank auszusprechen, ist mir eine angenehme Pflicht.

Lebenslauf.

Geboren am 22. Juni 1880 zu Hannover als Sohn eines Kaufmanns, besuchte ich das dortige Realgymnasium I, das ich Ostern 1899 verließ, um mich auf der Technischen Hochschule meiner Vaterstadt dem Studium der Chemie zu widmen.

Nachdem ich das Vordiplomexamen bestanden hatte, siedelte ich im Herbst 1902 nach Rostock über und bestand hier Ostern 1904 das Verbandsexamen.

Ende November 1904 begann ich die vorstehende Arbeit, die im Juli 1906 beendet wurde.

Rostock, im Januar 1907.

Ernst August Struß.